

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64 : 539.26 : 537.35

© 1991 г. И. Н. Сапожникова, А. Е. Чалых

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДЕФЕКТНОСТИ СЛОЕВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОВСКОГО МИКРОАНАЛИЗА И РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Предложена экспрессная универсальная методика количественного контроля дефектности поверхностных слоев полимерных материалов с использованием растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа. Ее принцип основывается на том, что любые дефекты независимо от вида (флуктуации концентрации, дисперсные включения, дефекты формы и т. д.) рассматриваются как дефекты состава, проявляющиеся на различных масштабных уровнях, и оцениваются по изменению интенсивности характеристического рентгеновского излучения тест-элемента материала покрытия в дефектной области по сравнению с бездефектной. Предложено два варианта оценки дефектности – суммарно D_s , и по отдельным видам D_i . Для оценки D_s измерения интенсивности рентгеновского излучения проводят на различных масштабах локальности: в режиме развертки раstra по площади на дефектной поверхности и в «точке» бездефектного участка той же поверхности. D_i определяют при сравнении интенсивностей излучения, измеренных в «точках» дефектной и бездефектной областей образца. Методика опробирована при исследовании гетерогенных слоистых наполненных систем типа жестких магнитных дисков. По результатам измерений построены дефектограммы для ферролаковых слоев магнитных дисков. С использованием дефектности в качестве отрицательного свойства системы получена обобщенная зависимость свойство – состав.

В технологиях полимерных покрытий, пленок, лаков, красок важным этапом является контроль качества готовых изделий. Типичные дефекты представляют собой концентрационную неоднородность компонентов, включения примесей, пузырьки воздуха, грубодисперсный наполнитель, нарушения сплошности, поры, трещины, царапины, неоднородность поверхности, разнотолщинность слоев и некоторые другие. Для количественного определения таких дефектов используют многие физико-химические методы анализа, причем каждый вид дефекта оценивают, как правило, специальным методом: качественный и количественный состав – аналитически, дефекты толщины – оптическим или рентгеновским методом, дефекты структуры – электронно-микроскопическим и т. д. [1–5]. Названные методы успешно применяют при анализе дефектности материалов с одинаковыми характерными дефектами. Развитие технологий высоконаполненных полимерных композиционных пленок, дефектность которых может быть обусловлена одновременно многими факторами, делает актуальной проблему создания универсального способа оценки различных видов дефектов.

С позиций универсального комплексного подхода к анализу любых видов дефектов наиболее перспективным представляется использование метода рентгеновского микроанализа (РМА) в сочетании с растровой электронной микроскопией (РЭМ), позволяющего одновременно с морфологическим анализом структуры оценивать концентрационные изменения состава, а также шероховатость и разнотолщинность пленок [6–8]. Все это создает предпосылки для попыток использования метода РМА и РЭМ в дефектоскопии полимерных покрытий [9].

Следует отметить, что метод РМА и РЭМ применяют в настоящее время для решения многих проблем материаловедения. В традиционном варианте оценки морфологии и состава материала с использованием вычислительной техники для анализа изображения, расчета поправок при определении концентрации и т. д. [6, 10] этот метод может дать исчерпывающую информацию о материале, особенно важную на стадии разработки. Однако такой способ не может считаться экспрессным при контроле качества готового изделия. Очевидно, что для универсальной и быстрой оценки любых видов дефектов необходим единый критериальный параметр для

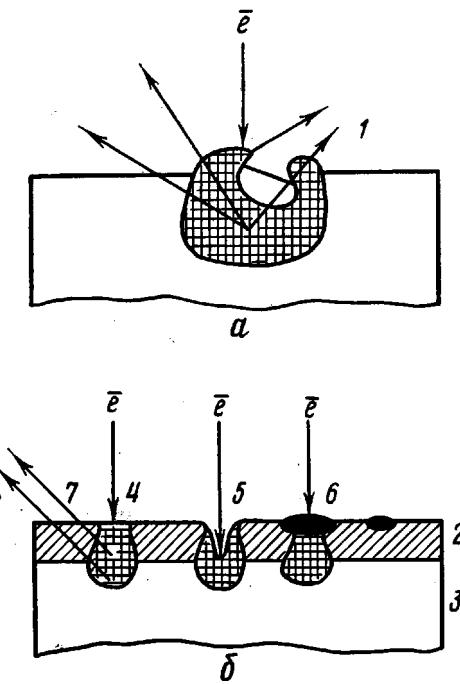


Рис. 1. Схема зоны возбуждения рентгеновского излучения на поверхности массивного образца (а) и пленки (2) на подложке (3) (б) в бездефектной области (4), в поре (1, 5), на фазовом включении (6). 7 и 8 – интенсивность пленки и подложки соответственно

их измерения. В работе предложена простая универсальная методика экспрессного анализа различных дефектов слоевых полимерных материалов с использованием РМА и РЭМ [11, 12]. Для достижения цели создания такой методики авторы отказались от традиционного морфологического анализа изображения дисперской структуры, а ее оценку осуществили по интенсивности характеристического рентгеновского излучения элемента материала. Рассмотрим общую концепцию и принцип методики.

Анализ данных по дефектоскопии полимерных слоев показал, что все многообразие реально встречающихся дефектов легко объединяется по крайней мере в три группы: I – так называемые концентрационные дефекты, обусловленные отклонениями от заданного состава молекулярно-диспергированных компонентов системы; II – структурно-морфологические (дисперсия и нородных включений, наполнителя и др.); III – дефекты формы изделия (нарушения сплошности, разнотолщинность, шероховатость и т. д.). Одновременно все дефекты можно рассматривать одинаково как дефекты состава, проявляющиеся на различных масштабных уровнях. В частности, дефекты группы I – на молекулярном, II – на фазовом, III – на уровне макротела и т. д.

С позиции такой концепции размер и форма любого фазового включения, а также неоднородности формы изделия могут быть зафиксированы по изменению массы материала (или характеристического рентгеновского излучения основного элемента в составе материала). Действительно, интенсивность характеристического рентгеновского излучения вещества I_0 определяется его концентрацией в анализируемом объеме

$$I_0 = f(c_0) \quad (1)$$

Имеющиеся в материале дефекты на любом из рассмотренных уровней (или все вместе) оказывают влияние на конечный результат, ослабляя или усиливая излучение, как это схематически показано на рис. 1, а. Поэтому можно записать, что в дефектном материале

$$I_D = f(c_0, c_D), \quad (2)$$

где I_D – интенсивность характеристического рентгеновского излучения основного элемента в дефектном материале, а c_D – суммарная концентрация в нем дефектов.

Очевидно, что при $c_D=0$ $I_D/I_0=1$, тогда как при $c_D\neq 0$ $I_D/I_0\neq 1$. Следовательно, отклонение от единицы соотношения интенсивностей характеристического рентгеновского излучения, измеренных за одинаковый промежуток времени в одинаковом объеме поверхностного слоя дефектного I_D и бездефектного I_0 покрытия может быть использовано для оценки дефектности D поверхности материала

$$D = I_D/I_0 \quad (3)$$

При анализе слоистых систем, когда в слое подложки имеется элемент, отличный от элемента рабочего слоя, величины I_D и I_0 , измеренные относительно элемента подложки (рис. 1, б), определяются не только концентрацией основного элемента и содержанием дефекта в анализируемом объеме, но и толщиной поверхностного слоя L , и по смыслу адекватны массовым толщинам образцов [8], обозначенным как $(M_L)_D$ в дефектной и $(M_L)_0$ в бездефектной областях соответственно

$$(M_L)_0 = I_0 = (I_1/I_2)_0 = f(c_0, L) \quad (4)$$

$$(M_L)_D = I_D = (I_1/I_2)_0 = f(c_0, c_DL), \quad (5)$$

где I_1 и I_2 – интенсивности характеристического рентгеновского излучения элементов слоя и подложки. Тогда дефектность равна

$$D = (M_L)_D / (M_L)_0 \quad (6)$$

Таким образом, суть предложенной методики заключается в том, что измеряют интенсивности характеристического рентгеновского излучения химического элемента поверхностного слоя в дефектной и бездефектной областях и дефектность D вычисляют по соотношению (3) или (6). Очевидно, что критериальным параметром оценки дефектов любого вида в этом случае будет интенсивность характеристического рентгеновского излучения тест-элемента¹ бездефектного поверхностного слоя I_0 или $(M_L)_0$.

В соответствии с общими принципами предложено два способа анализа дефектной поверхности полимерного материала для определения общей (или суммарной) дефектности D_s и по отдельным видам, условно названной локальной дефектностью D_L . Суммарная дефектность характеризует усредненную степень отклонений характеристических показателей (рентгеновского излучения) в образце от стандарта, обусловленную содержанием дефектов в материале, и определяется следующим образом.

Образец – покрытие помещают в растровом электронном микроскопе и измеряют интенсивность излучения элемента покрытия, накопленного за время t (I_s) или $(M_L)_s = (I_1/I_2)_s$ в режиме развертки раstra по поверхности. Затем размер раstra уменьшают до «точки», в пределах которой не содержится дефектов, и измеряют интенсивность излучения (I_P) или $(M_L)_P = (I_1/I_2)_P$ за время t . I_s , $(M_L)_s$, измеренные интегрально с дефектной поверхности покрытия, характеризуют общую интенсивность излучения элемента покрытия с учетом содержания любого дефекта в анализируемом объеме. Очевидно, что они адекватны I_D и $(M_L)_D$ в выражениях (2) и (5), тогда как величины I_P и $(M_L)_P$ адекватны I_0 и $(M_L)_0$ в формулах (1) и (4). D_s вычисляют аналогично по формулам (3) и (6)

$$D_s = A (I_s / I_P) = A [(M_L)_s / (M_L)_P], \quad (7)$$

где A – масштабный коэффициент.

Схема определения D_s представлена на рис. 1, б. На поверхности образца, помещенного в растровом электронном микроскопе, выделяют интересующий дефект максимально большого размера; на этот дефект направляют электронный зонд и измеряют интенсивность характеристического рентгеновского излучения (I_D)_P, $(M_L)_D$ _P тест-элемента материала локально в «точке» данного дефекта (в поре, частице наполнителя 5, 6 на рис. 1, б). Затем аналогичную величину интенсивности измеряют в локальном режиме по «точке» на бездефектном участке (I_0)_P, $(M_L)_0$ _P – 4. D_s вычисляют по соотношению интенсивностей, измеренных описанным способом на дефектном и бездефектном участках в соответствии с выражениями (3) и (6)

$$D_s = (I_D / I_0)_P = [(M_L)_D / (M_L)_0]_P.$$

Таким образом, локальная дефектность D_s характеризует отклонение характеристических показателей (рентгеновского излучения) в образце от стандарта, обусловленное наличием дефекта в локальной области.

Локальным способом может быть проведен анализ дефектов, наименьшая величина которых r соизмерима с поперечным размером зоны возбуждения характеристического рентгеновского излучения (α): $r \geq \alpha$. На рис. 2 приведена зависимость I_{DP} от размера дефекта r . Начало перегиба на кривой совпадает с поперечным размером зоны возбуждения. Очевидно, что с использованием подобных калибровочных зависимостей может быть осуществлен анализ дефектов по размерам. Однако в данной работе предложено для определения D_s проводить анализ по крайним точкам (как бы по хвостам кривой распределения по размерам) – в бездефектной области и в «точке» дефекта максимально большого размера. Такой способ сокращает время анализа, а также увеличивает чувствительность методики к дефектности материала, поскольку их качество часто определяется именно дефектами, размеры которых выходят за пределы среднестатистического.

Важным условием корректности методики при определении как D_s , так и D_l оказывается выбор бездефектной поверхности на дефектном образце в отсутствие внешнего стандарта. В первом приближении такая поверхность выбирается визуально. Однако учитывая тот факт, что в образце могут присутствовать скрытые дефекты, невидимые с помощью электронного микроскопа (в том числе дефект толщины), более точное определение бездефектного участка должно быть сделано по профилю

¹ Тест-элементом могут быть как элементы основного вещества материала, так и наполнителя в сильнонаполненных системах.

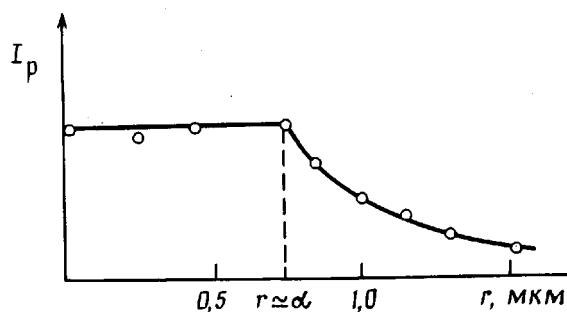


Рис. 2. Изменение интенсивности характеристического рентгеновского излучения K_{α} -Fe от размера поры в лаковом слое ЖМД

распределения интенсивности характеристического рентгеновского излучения элемента материала на поверхности образца (рис. 3, в, е).

Корректность анализа при определении D_s , кроме того, зависит от правильности выбора размера раstra при измерении I_s и $(M_L)_s$ на дефектном участке поверхности материала. В общем случае с возрастанием размера раstra интенсивность излучения элементов на неоднородной (дефектной) поверхности изменяется по кривой с насыщением, достижение которого зависит от характера дефектной структуры материала. Очевидно, что размер раstra R при анализе должен быть не менее того, который обеспечивает эффективное усреднение интенсивности рентгеновского излучения (точка перегиба на зависимости I_s от R , рис. 4). Он экспериментально определяется для конкретного материала ².

Практическое применение методики для определения дефектности сложных (наполненных, многослойных) полимерных систем было рассмотрено на примере анализа лаковых слоев материалов магнитных носителей памяти типа «Винчестер». Композиционные материалы этого типа (так называемые жесткие магнитные диски (ЖМД)) представляют собой наполненные магнитным порошком ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и другими добавками полиуретановые слои, толщиной 0,1–0,3 мкм на алюминиевой подложке. Анализ дефектности проводили на двадцати произвольно выбранных полу-промышленных образцах производства НПО «Полимер», бракованных из-за наличия дефектов и различающихся между собой условиями приготовления (составом композиции, условиями нанесения на подложку и др.), а также на образце, удовлетворяющем требованиям по качеству (производство фирмы BASF). Исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-U3 и спектрометре энергетической дисперсии «Keveh» при ускоряющем напряжении 15 кВ, токе пучка $0.5 \cdot 10^{-9} \text{ А}$. В качестве тест-элемента использовали железо из наполнителя $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Интенсивность рентгеновского излучения железа в слое I_{Fe} относительно интенсивности подложки I_{Al} измеряли по K_{α} -линиям Fe и Al. Накопление квантов рентгеновского излучения осуществляли за 100 с.

При определении суммарной дефектности $I_s = (I_{Fe}/I_{Al})_s$ измеряли в режиме развертки раstra по поверхности при увеличении микроскопа $\times 10^2$, а $I_p = (I_{Fe}/I_{Al})_p$ — в «точке» бездефектной области при $\times 10^4$. D_s вычисляли по выражению (7). Для определения локальной дефектности величины относительных интенсивностей в дефектной $(I_D)_p = (I_{Fe}/I_{Al})_D$, p и бездефектной $(I_d)_p = (I_{Fe}/I_{Al})_{D,p}$ областях измеряли в режиме развертки раstra по «точке» при увеличении микроскопа 10^4 , и дефектность вычисляли по соотношению (6).

Предварительное исследование морфологии с применением качественного и полуколичественного микроанализа показало, что лаковые слои ЖМД характеризуются, как минимум, четырьмя типами дефектов: концентрационной неоднородностью $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ вплоть до фазовых выделений микронных размеров, сквозными порами, грубодисперсным наполнителем Al_2O_3 с размерами частиц от десятых до единиц и десятков микрон, а также колебаниями массовой толщины между образцами (рис. 3, а–г). Характерно, что в эталонном образце размеры пор и неоднородностей по Fe не превышают долей микрона, а дисперсный наполнитель Al_2O_3 имеет стабильные размеры $\sim 0,3\text{--}0,5 \text{ мкм}$ и равномерно распределен в образце в количестве 3 об.-% (рис. 3, д, е).

Описаным выше способом были измерены величины D_s . Типичные значения D_s для дефектных образцов составляли 0,5–0,8 и 1,2–1,5, тогда как для эталонного $D_s=1,03$. По критерию $D_s < 1$ или $D_s > 1$ определен тип доминирующего дефекта в образце. Если $D_s < 1$ ($I_s < I_p$), то в образце преобладают поры, грубодисперсный наполнитель Al_2O_3 ; при $D_s > 1$ ($I_s > I_p$) — неоднородность по толщине и(или) по распределению $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Локальная дефектность D_l была определена для всех характерных типов дефектов в полимерных слоях ЖМД. D_l , измеренная на частицах $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, была обозначена, как D_c , в поре D_p , на дефектном наполнителе D_M . Дефектность массовой толщины D_L определена по отношению величины $(M_L)_s$ дефектных образцов, изме-

² Кривые $I_s - R$ могут быть одновременно использованы для определения фрактальной размерности дефектной структуры и анализа механизма ее формирования.

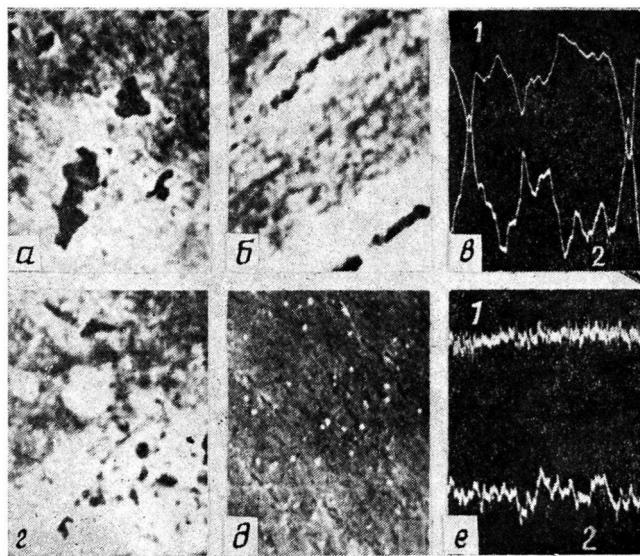


Рис. 3. Микрофотографии дефектных образцов ЖМД (*a*–*c*) и эталона (*d*), полученные в отраженных электронах при увеличении $3 \cdot 10^3$. Профили по K_{α} -линиям Fe (1), Al (2) в дефектном образце (*e*) и эталоне (*e*)

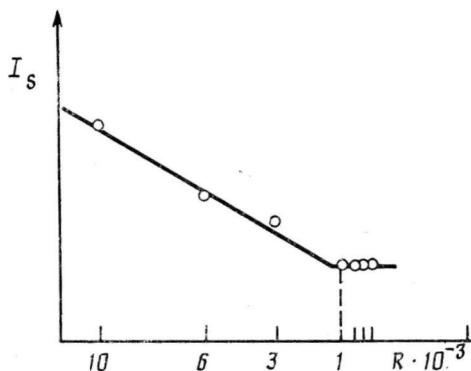


Рис. 4. Изменение интенсивности характеристического рентгеновского излучения K_{α} -Fe при увеличении размера растра R для дефектного образца ЖМД

ренных в бездефектной области к $(M_L)_0$ эталона: $D_L = (M_L)_D$ дефектного образца/ $(M_L)_0$ эталона.

Количественную информацию о локальной дефектности предложено изображать в виде диаграмм-схем, где точкам пересечения с осями (количество которых обусловлено количеством видов дефектов) соответствуют значения дефектности того или иного вида. На рис. 5 приведен один из вариантов такого построения по значениям D_i , измеренным описанным выше способом. Такие дефектограммы имеют преимущество наглядного изображения дефектности материалов; видно, насколько дефектность бракованных образцов выше эталонного. Кроме того, дефектограммы наглядно выявляют характер доминирующего дефекта. Так, в образце, дефектограмма которого показана на рис. 5, б, превалируют дефекты – поры, в других – неоднородность распределения γ - Fe_2O_3 (*a*, *г*); дефекты массовой толщины (*в*, *г*); грубая дисперсия наполнителя (*а*, *д*). Совокупность дефектограмм, иллюстрирующих различные типы дефектов, по существу является атласом дефектов и может служить для оценки качества материала.

Таким образом, в работе предложен экспрессный и универсальный способ оценки дефектности покрытий и поверхностных слоев материалов с использованием методов РЭМ и РМА. Экспрессность методики обусловлена тем, что в предложенном варианте не требуется вычисления конкретных размеров и форм дефектов, толщин слоев и т. д., но оказывается достаточным получаемой информации при измерении относительной интенсивности рентгеновского излучения элемента дефектного и бездефектного участка материала.

Преимущества такой методики по сравнению с известными заключаются в том, что с ее помощью могут быть количественно оценены и сопоставлены самые разно-

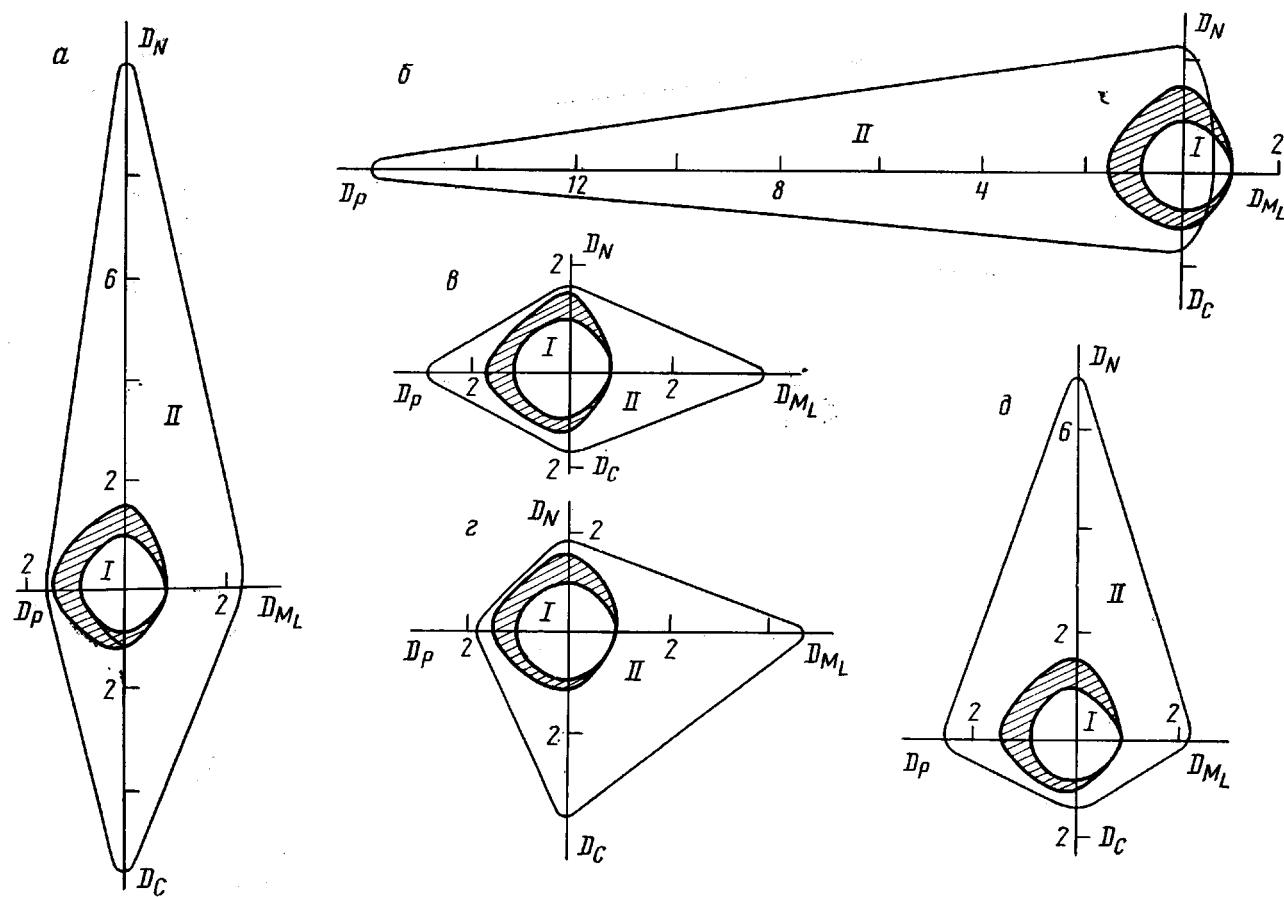


Рис. 5. Дефектограммы ферролаковых слоев ЖМД: I – бездефектная область, II – дефектная область бракованных образцов. Заштрихованная область эталона

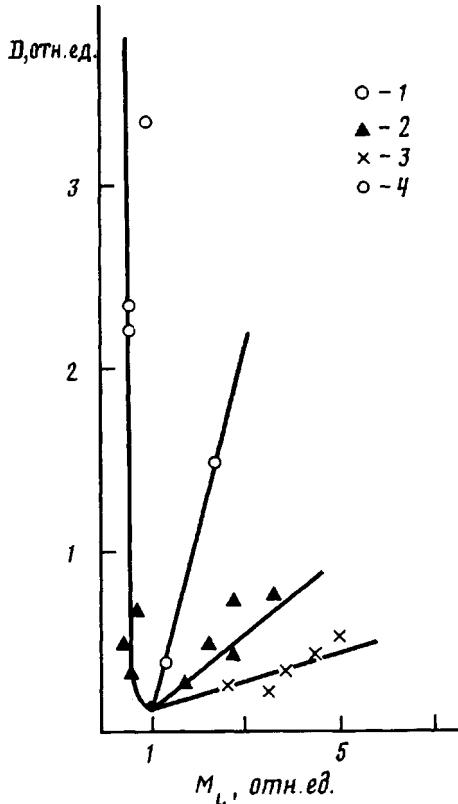


Рис. 6. Зависимость локальной дефектности различных образцов ЖМД от их массовых толщин, измеренных в бездефектных областях: D_P (1), D_N (2), D_C (3), D_P эталона (4)

образные дефекты, включая толщину, концентрационные и структурные неоднородности. Универсальность измерений достигается тем, что любой дефект определен относительно одного и того же параметра — массовой толщины покрытия. При этом массовая толщина, измеряемая через соотношение интенсивностей излучения элементов слоя и подложки, строго определена содержанием тест-элемента и толщиной в отсутствие дефекта. Таким образом, физический смысл параметра $(M_L)_0$ заключается в том, что он является обобщенным параметром состава системы с учетом всех компонентов (и стадий) при ее формировании.

Действительно, при исследовании дефектности ЖМД было обнаружено, что многие особенности дефектной структуры связаны с величиной $(M_L)_D$. Если рассматривать дефектность материала как обобщенное отрицательное свойство, то зависимость $D - (M_L)_D$ будет представлять собой обобщенную диаграмму свойство — состав. Такая зависимость для ферролаковых слоев ЖМД приведена на рис. 6. Оказалось, что эталонный образец, удовлетворяющий требованиям качества, характеризуется оптимальным значением $(M_L)_D$ — минимум на кривой рис. 6. Нетривиальный характер результатов исследования дефектности ЖМД заставляет предполагать, что предложенный способ оценки дефектности материала может быть интересным не только для контроля качества изделия, но и с точки зрения общего системного подхода при разработке новых технологий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лившиц М. Л., Пимялковский Б. И. Лакокрасочные материалы. М., 1982. 358 с.
- Киппнес М. А., Корсуков Т. А. А. с. 1086376А СССР // Б. И. 1984. № 14.
- Плотников Р. И., Калинин Б. Д., Федорова Л. М. А. с. 958934 СССР // Б. И. 1982. № 34.
- Богатков С. Г., Суханова Н. А. Практикум по технологии лакокрасочных покрытий. М., 1982. 240 с.
- Румянцев С. В., Добромуслов Б. А., Борисов О. И. Типовые методики радиационной дефектоскопии и защиты. М., 1979. 199 с.
- Практическая растровая электронная микроскопия/Под ред. Гоулстейна Дж., Яковица Х. М., 1978. С. 478.
- Гимельфарб Ф. А. Рентгеноспектральный микроанализ слоистых материалов. М., 1981. 135 с.

8. Томашпольский Ю. Я. Электронное зондирование сложных окислов металлов. М., 1981. 135 с.
9. Шульга Л. А., Нижник В. В., Нуждина Ю. А., Лозовой В. И. // III Респ. конф. «Перспективы развития техники магнитной записи». Шостка, 1987. С. 75.
10. Васичев Б. Н. Электронно-зондовый микронализ тонких пленок. М., 1977. 239 с.
11. Сапожникова И. Н., Чалых А. Е. // Тез. докл. XXIV Всесоюз. науч. сессии, посвященной Дню Радио. М., 1989. С. 105.
12. Сапожникова И. Н., Чалых А. Е. А. с. 1608530 СССР // Б. И. 1990. № 43.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
04.10.90

I. N. Sapozhnikova, A. Ye. Chalykh

**TECHNIQUE OF THE QUANTITATIVE DETERMINATION
OF DEFECTNESS OF LAYERED POLYMER MATERIALS
WITH THE AID OF X-RAY MICROANALYSIS
AND RASTER ELECTRON MICROSCOPY**

S u m m a r y

The universal express-technique of the quantitative determination of the defectness of the surface layers of polymer materials using the raster electron microscopy and X-ray microanalysis methods is proposed. This technique is based on the consideration of any defects as compositional ones manifesting on various scale levels and on their evaluation from the change of intensity of the characteristic X-ray irradiation of the test-element of the coating material in the defective region comparing with the nondefective one. Two ways of defectness evaluation are proposed: totally (D_s) and separately (D_t). D_s is evaluated by measuring of X-ray irradiation intensity in various locality scales: in the regime of raster scanning on the defective surface and in the «point» of the nondefective site of the same surface. D_t is determined from the comparison of irradiation intensities measured in «points» of defective and nondefective regions of a sample. The technique has been used for heterogeneous layered filled systems of the rigid magnetic discs type. For ferrolacquer layers of magnetic discs the defectograms have been obtained. Using the defectness as a negative property of a system the generalized property – composition dependence has been obtained.

УДК 541.64 : 542.8

© 1991 г. В. С. Баталов

**ИЗМЕРЕНИЕ ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ ПРИ НЕПОЛНОЙ ПРЕДЕЛЬНОЙ
КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ОБРАЗЦОВ**

Показано, что небольшое конструкционное изменение дилатометра позволяет по кинетическим кривым изменения объема и температуры образцов с точностью до 5% определить константу скорости кристаллизации, удельную теплоту фазового перехода и предельную глубину превращения (заранее неизвестную степень кристалличности). Предложенное конструкционное дополнение состоит в малогабаритном проволочном электронагревателе с устройством регистрации мощности тока в нем в моменты его включения и выключения. Описанный метод позволяет рассчитывать константу скорости кристаллизации и предельную степень кристалличности непосредственно по кривой изменения объема образцов, вычерченной пером самописца в произвольных масштабных единицах.

Обычно в случае частичной кристалличности полимеров для определения термокинетических параметров кристаллизации приходится подбирать условия, в которых исследуемый процесс протекает нацело. Затем, если, например, требуется выявить удельную теплоту кристаллизации, необходимо сопоставить измеренную интегральную теплоту с той, которая регистрируется при неполной степени кристалличности Ψ .